



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

COMPARAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA NA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS

**Acadêmica: Jaqueline Sachet Macarini
Orientador: Químico Clóvis Goulart de Bem
Co-Orientadora: Vilma Heinzen**

**Florianópolis – SC
Julho de 2006**

JAQUELINE SACHET MACARINI

COMPARAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA NA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado
à disciplina QMC 5510 – Estágio
Supervisionado, do curso de Graduação em
Química, da Universidade Federal de Santa
Catarina, desenvolvido no semestre 2006.1.

Florianópolis
Junho de 2006

COMPARAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA NA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS

Jaqueline Sachet Macarini

Monografia apresentada como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química,
no curso de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Químico Clóvis Goulart de Bem
Orientador CIDASC

Prof Vilma Heinzen
Co-Orientadora QMC - UFSC

Banca examinadora

Prof Dr Valfredo T. Fávere
QMC UFSC

Doutoranda Janaína H. Bortoluzzi
QMC UFSC

Florianópolis – SC
Julho de 2006

À minha família, com muito carinho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, que fez com que trilhasse esse caminho, para que pudesse descobrir que quando queremos, somos capazes de tudo.

Aos meus maravilhosos pais, por terem acreditado em mim e a quem jamais terei dito obrigado o suficiente por todo o apoio que me deram.

Agradeço ao meu orientador e químico Clóvis Goulart de Bem, pela oportunidade de estagiar na CIDASC e adquirir conhecimentos.

Ao Engenheiro Químico José Maximiliano Müller Netto, responsável pelo setor de fertilizantes, por toda atenção e oportunidades oferecidas.

A professora Vilma Heinzen, pela orientação, paciência e dedicação.

Aos melhores amigos de trabalho que alguém pode ter: Juliana (Jú), Cintia, Elisa e Giseli, estagiárias na CIDASC como eu, e a todos os técnicos que lá trabalham : Alcino (Telê), Luiz Flávio (KaKá) , Clóvis (Clovinho) e, em especial ao Roberto (Beto), obrigada pelo apoio, amizade e por tornar o ambiente de trabalho sempre tão alegre , agradável e estimulante.

Ao Daniel por todo carinho, paciência e incentivo neste momento tão especial.

A todos os amigos verdadeiros que cultivei ao longo do curso, especialmente à Josi, pela força, incentivo e amizade em todos os momentos.

Aos meus irmãos, Eduardo e Mariana, por todo apoio e carinho e, a Cris que esteve comigo num momento especial.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABELAS	9
RESUMO	10
1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA.....	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1 O SOLO	12
2.2 COMPOSIÇÃO DO SOLO	14
2.2.1 A fase sólida.....	14
2.2.2 A fase líquida.....	14
2.2.3 A fase gasosa.....	15
2.3 A SOLUÇÃO DO SOLO.....	15
2.3.1 Composição da solução do solo.....	16
2.4 FÓSFORO.....	18
2.4.1 Formas de fósforo solo.....	18
2.4.2 Disponibilidade de fósforo no solo.....	18
2.5 DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS.....	21
2.5.1 Técnicas de extração.....	22
2.5.1.1 Extrator Mehlich-3.....	23
2.5.1.2 Componentes do extrator Mehlich-3 e função do componentes.....	23
2.5.2 Método colorimétrico.....	24
2 OBJETIVO GERAL	26
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27

3.1 EQUIPAMENTOS.....	27
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	27
3.2.1 Reagentes para solução Mehlich-1.....	27
3.2.2 Reagentes para solução Mehlich-3.....	28
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.3.1 Seleção e preparo das amostras.....	29
3.3.2 Análise de fósforo em solos.....	30
 4 RESULTADO E DISCUSSÃO	31
4.1 COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO MEHLICH-1 E MEHLICH-3	31
 5 CONCLUSÃO	34
 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	Camadas do Solo	12
FIGURA 2	Proporção das fases sólida, líquida e gasosa no horizonte A de um solo considerado ideal para o crescimento das plantas	14
FIGURA 3	Relação entre as frações de fósforo não-lábil e lábil, e o fósforo na solução do solo	19
FIGURA 4	Mecanismos propostos para absorção de fosfatos em solos padrão	20
FIGURA 5	Formas de fósforo disponível para planta versus pH	21
FIGURA 6	Curva padrão <i>Mehlich-1</i> para análise de fósforo em amostras de solos	32
FIGURA 7	Curva padrão <i>Mehlich-1</i> para análise de fósforo em amostras de solos	32

INDICE DE TABELAS

TABELA 1	Íons de maior interesse na química do solo agrupados de acordo com suas principais características	16
TABELA 2	Quantidade de solutos na solução dos solos	17
TABELA 3	Teores máximos de fósforo extraídos das amostras pelos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3	31

RESUMO

Amostras de solos foram analisadas em relação ao teor de fósforo empregando os métodos de extração Mehlich-1 utilizado rotineiramente na CIDASC e o método Mehlich-3.

Os teores de fósforo extraídos empregando nove amostras de solos pelos dois métodos não apresentaram diferença significativa quando foi aplicado o teste t para múltiplas amostras para um nível de confiança de 95%.

1 – JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

O fósforo (P) é essencial para o crescimento das plantas e nenhum outro nutriente pode substituí-lo. A planta precisa de fósforo para completar o seu ciclo natural de produção.

O uso de extratores químicos universais, para a análise do solo é vantajoso, pois, vários nutrientes podem ser determinados num mesmo extrator, tornando o procedimento analítico mais rápido e de baixo custo.¹

Uma das formas de avaliar a possibilidade de utilizar esses extratores nas análises de rotina é correlacionando as quantidades extraídas pelo extrator proposto (Mehlich-3) e o tradicional em uso (Mehlich-1).

Desse modo, os experimentos realizados foram tentativas para verificar a possibilidade de substituição do método atual de extração de fósforo (Mehlich-1) pelo mehlich-3.

No Brasil 50% dos laboratórios de análise de solos utilizam a solução *Mehlich-1* ($\text{HCl } 0,05 \text{ molL}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ molL}^{-1}$) como extrator de fósforo.

O objetivo deste trabalho foi correlacionar os teores de fósforo extraídos pelo *Mehlich-1*, rotineiramente utilizado pelo laboratório de análise de solos da CIDASC - Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina, empresa de Economia Mista, o qual tem como missão melhorar a qualidade de vida da sociedade catarinense, promovendo a saúde pública e o desenvolvimento integrado e sustentável dos setores agropecuário, florestal e pesqueiro, através de ações voltadas ao apoio da produção e comercialização, controle de qualidade e saneamento ambiental.

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 - O SOLO

O solo é uma mistura de compostos minerais e orgânicos, formado pela ação de agentes físicos e biológicos inicialmente sobre a rocha primária.²

Para as plantas os solos são, além do meio de fixação, fonte de nutrientes necessários ao seu desenvolvimento. O solo apresenta três fases, que são a sólida, a líquida, a gasosa. A interação dessas três fases é que torna possível o desenvolvimento de vegetais no solo, graças a um conjunto de propriedades e processos que permitam a retenção de água e nutrientes e sua liberação às raízes.²

O solo apresenta-se em camadas ou horizontes, chamados de O, A, B, C e R (Fig. 1).

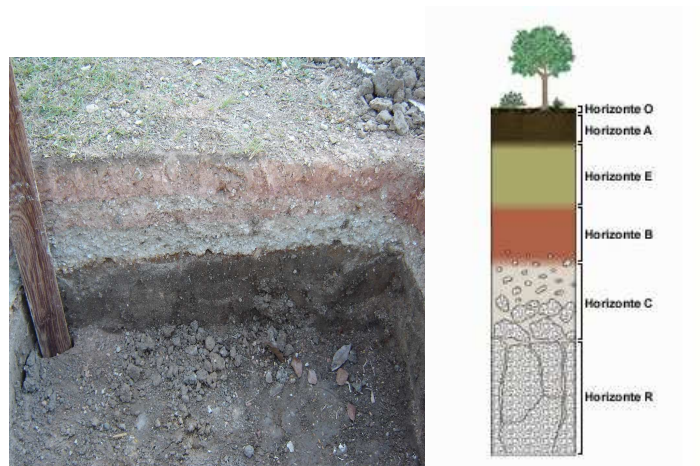


Figura 1 – Camadas do Solo.

Horizonte O: horizonte orgânico que ocorre apenas em alguns solos. Consiste em uma camada delgada de restos orgânicos, tais como folhas, galhos, restos de vegetais em decomposição.²

Horizonte A: horizonte mineral superficial resultante da concentração de material orgânico decomposto misturado com material mineral, geralmente apresenta coloração mais escura, devido ao material orgânico humificado.⁴

Horizonte E: horizonte mineral com cores mais claras devido a perda de argila, óxidos de ferro ou matéria orgânica, que foram transferidos para o horizonte B por eluviação*, em consequência apresentam uma maior concentração residual de areia, constituída principalmente de quartzo.

**Eluviação: Quando as rochas sofrem ações de meteorização, alguns dos componentes alteram-se e são arrastados pelas águas pluviais infiltradas.*⁶

Horizonte B: horizonte mineral bastante afetado pelos processos de formação do solo e caracterizado pelo acúmulo de argila, ferro e alumínio e pouca matéria orgânica. É denominado de horizonte de acúmulo. O conjunto dos horizontes A e B denomina-se de “solum”, que pode ser definido como a parte do solo que sofre a influencia das plantas e animais.³

Horizonte C: horizonte mineral formado por material não consolidado, com pouca influência de organismos e normalmente apresenta composição química, física e mineralógica similares à do material onde se desenvolveu o solo.³

Horizonte R: camada mineral coesa, subjacente, que representa a rocha inalterada, que poderá ser ou não, a rocha matriz a partir da qual o solo se desenvolveu.³

Cada horizonte pode apresentar características que os diferencia dos outros quanto à cor, textura, estrutura, consistência, porosidade, pH, teor de nutrientes e matéria orgânica, entre outras.³

2.2 - Composição do solo:

O solo é formado por uma fase sólida (mineral e material orgânico) e a agregação das partículas permite a existência de espaços vazios no solo, denominados poros, que são preenchidos por água e ar. A proporção destas fases varia de um solo para outro e mesmo, dentro do mesmo solo, de horizonte para horizonte. A fase sólida do solo é formada por material orgânico decomposto e partículas de diferentes tamanhos (argila, silte e areia) que são agrupadas em agregados ou torrões, formando a estrutura do solo.

A agregação das partículas permite a existência de espaços vazios no solo, denominados poros, que são preenchidos por água e ar. A fig. 2 apresenta a composição de um horizonte A superficial, que seria considerado como ideal para o crescimento da planta.³

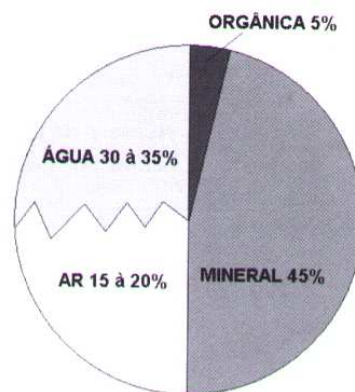


Figura 2 – Proporção das fases sólida, líquida e gasosa no horizonte A de um solo considerado ideal para o crescimento das plantas.

2.2.1 - Fase sólida:

A fase sólida ocupa cerca de 50% do volume do solo, e é constituída por minerais e por material orgânico.³

2.2.2 - Fase líquida:

Esta fase é constituída por água acrescida de minerais e compostos orgânicos nela dissolvidos, formando a solução do solo.³

2.2.3 – Fase gasosa:

A fase gasosa que ocupa o espaço poroso do solo (principalmente macroporos), contém 10 a 100 vezes mais CO₂ e pouco menos O₂ que o ar atmosférico normal (na atmosfera os teores de CO₂ estão em torno de 0,03% e os teores de O₂ em torno de 21%). As plantas não sobrevivem quando o teor de O₂ no ar do solo é inferior a 10%. Exceção para culturas em solos alagados como arroz, e outras plantas aquáticas, que têm estruturas próprias (aerênquimas) que conduzem o oxigênio atmosférico até as raízes.³

2.3 - A Solução do solo

Em geral, o solo não é maciço, mas apresenta poros, como uma esponja, que pode ser ocupado por água ou ar, dependendo de suas condições de umidade.

A água que ocupa os poros do solo é chamada de solução do solo, pois ela nunca será água pura, já que contém diversas substâncias minerais e orgânicas dissolvidas.

A importância de se estudar a solução do solo esta relacionada a dois fenômenos:

- A planta somente absorve nutrientes que estiverem presentes na solução do solo.
- Qualquer substância que estiver presente na solução do solo pode ser absorvida pela planta, seja ela nutriente ou não (inclusive substâncias tóxicas, como alumínio e herbicidas, por exemplo).⁵

Na Tabela 1 temos um resumo dos íons de maior interesse encontrados na solução dos solos, agrupados de acordo com algumas de suas características.³

Tabela 1 – Íons de maior interesse na química do solo agrupados de acordo com suas principais características.⁴

ÍONS	COMENTÁRIOS
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , Al ³⁺	PRINCIPAIS CÁTIONS Ocorrem predominantemente como cátions trocáveis no solo. Seus teores no solo são facilmente alterados pela calagem, irrigação, acidificação. O Al em solos ácidos é fitotóxico; em solos corrigidos com calcário, os teores de Ca e Mg são altos.
NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻	PRINCIPAIS ÂNIONS Geralmente seus teores na solução do solo são inferiores aos dos cátions trocáveis. O NO ₃ ⁻ pode aparecer em maiores concentrações em solos com maiores teores de matéria orgânica.
H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , AsO ₂ ⁻ , H ₃ BO ₃ , H ₂ BO ₃ ⁻ , Si(OH) ₄ , MoO ₄ ⁻	ÂNIONS POUCO SOLÚVEIS São fortemente retidos pelos óxidos do solo; os boratos são os mais solúveis do grupo. Molibdato e sílica são mais solúveis em pH mais altos, fosfato é mais solúvel em pH ligeiramente ácido.
Al ³⁺ , AlOH ²⁺ , Al(OH) ²⁺ , Fe(OH) ₂ ⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺	ALUMÍNIO E METAIS DE TRANSIÇÃO Hidróxidos insolúveis tendem a se acumular em solos. Ferro e manganês são mais solúveis em solos reduzido ou inundados.
Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Al ³⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Hg ²⁺ , Be ²⁺ , AsO ₄ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻	ÍONS TÓXICOS Comportamento no solo semelhante aos metais de transição. Al ³⁺ é tóxico às plantas; os demais são geralmente tóxicos aos animais; Cd ²⁺ é relativamente solúvel e disponível às plantas e sua retenção no solo é relativamente independente do pH, exceto, talvez, para o As. Os últimos três íons ainda são pouco estudados em solos.
C, N, O, S, Fe, Mn, Se, Hg	ELEMENTOS ATIVOS EM REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO Participam e são modificados por reações de oxi-redução resultantes da atividade de microorganismos em solos; o O ₂ é o principal receptor de elétrons; Fe ³⁺ , Mn ^{3,4+} , nitrato, sulfato, são receptores de elétrons quando o suprimento de oxigênio é baixo.

2.3.1 - Composição da solução do solo:

A absorção de elementos químicos pelas raízes das plantas dá-se a partir da solução do solo.² Como a planta somente absorve nutrientes solúveis, é importante conhecer quais suas principais formas solúveis, que ocorrem na solução do solo.⁵ Esses elementos químicos solubilizados formam uma solução geralmente muito diluída, porém de vital importância para a vida vegetal e indispensável para que o solo possa ser fértil.⁴

Os íons que se apresentam em maiores quantidades na solução do solo, são: Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, NH₄⁺, H⁺, Al₃⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, H₂PO₄⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, que são os macronutrientes.

Dentre os íons de menor participação, podemos citar: Fe³⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, BO₃³⁻, Cl⁻, MoO₄²⁻ que são os micronutrientes.⁴

Dos macronutrientes, três apresentam-se como cátions apenas, ou seja, potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg). O fósforo apresenta-se na forma dos ânions ortofosfatos e o enxofre como sulfato. O nitrogênio(N) é o único macronutriente que pode estar na forma de cátion ou ânion, respectivamente como amônio e nitrato.²

A quantidade dos solutos na solução do solo, que para o estudo da fertilidade dos solos agricultáveis são os macronutrientes e os micronutrientes, é controlado pelo meio e suas características, pois essa solução, como não podia ser diferente, é controlada por infinitos equilíbrios com cinéticas características e alguns de extrema complexibilidade.⁴

O pH é sem dúvida, o fator que mais afeta a composição do solo, visto que pode ser alterado pelo homem, fazendo a correção do mesmo, para que uma infinidade de transformações químicas se processem no solo.

Solos ácidos apresentam-se normalmente diferenciados dos básicos como se pode ver pela tabela 2.

Tabela 2 – Quantidade de solutos na solução dos solos.³

Elementos	Solos ácidos (mol.L ⁻¹)	Solos básicos (mol.L ⁻¹)	Latossolo(Br) (mol.L ⁻¹)
Ca	0,34	1,4	0,002
Mg	0,19	0,7	0,001
K	0,07	0,1	0,003
Na	0,01	2,9	Nd
N	1,2	1,3	Nd
P	0,0007	0,003	0,0001

As concentrações das bases (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺), em solos ácidos, estão em torno de 10⁻³ a 10⁻² mol L⁻¹. É bom lembrar que os cátions Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, em si, não são bases em termos absolutos. Eles são chamados de bases porque na reação do solo, em condições próprias, geram ou formam, bases.

2.4 Fósforo

2.4.1 Formas de fósforo no solo

O fósforo elementar é muito reativo quimicamente. Assim, ele não é encontrado no estado puro na natureza, somente em combinações químicas com outros elementos.⁸

Muito da sua química em solos está relacionado com o ácido ortofosfórico, comumente chamado de ácido fosfórico, um dos compostos de fósforo conhecido e também o mais importante (COTTON e NILKINSON 1966). Os minerais de fósforo encontrados na natureza são todos ortofosfatos, sendo o principal a fluorapatita.

Os fosfatos de metais divalentes e trivalentes, como cálcio, magnésio, ferro, alumínio, manganês e outros, são de muito baixa solubilidade em água, e portanto, também na solução do solo. Além dos fosfatos inorgânicos, o solo contém fosfatos orgânicos, que podem considerar parte considerável do fósforo total.

Existe no solo uma grande variedade de compostos de P com Fe, Al e Ca e outros elementos, muitos de caráter transitório, principalmente em solos adubados.

Em solos ácidos, o produto final da reação entre hidróxidos de alumínio e fosfatos é o mineral variscita ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o hidróxido de ferro com fosfatos é a strengita ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Em condições de alcalinidade, a tendência é de formação de compostos de Ca, na seguinte sequência de compostos cada vez mais insolúveis: fosfato dicálcico (CaHPO_4), fosfato tricálcico [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], fosfato octocálcico [$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6$], hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] e fluorapatita [$\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$].⁸

2.4.2 Disponibilidade de fósforo no solo

As plantas absorvem fósforo da solução do solo. Portanto o único fósforo que está disponível imediatamente é o fósforo em solução. Contudo os teores em solução são muito baixos. Isso significa que deve haver uma constante reposição do fósforo em

solução, o que se dá através da dissolução do fósforo lábil, que esta em equilíbrio com o fósforo em solução.

O conceito de fosfato lábil é tão importante para caracterizar o comportamento de fósforo no solo, que vale a pena ilustra-lo (Fig. 3).

A figura 3 mostra a existência no solo de muito pouco fósforo em solução, um pouco mais como fosfato lábil e a maior parte como fosfato não lábil. Solos podem apresentar centenas a milhares de quilogramas de fósforo total na camada arável e, mesmo assim, apresentarem-se deficientes no elemento para as culturas. A figura está, também, de acordo com o fato conhecido de serem necessárias muitas vezes mais fósforo nas adubações do que as plantas retiram.

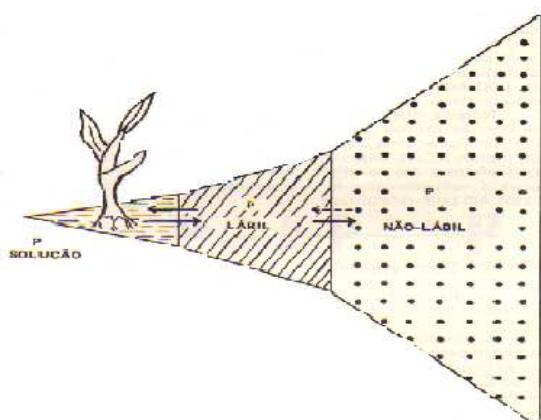


Figura 3 – Relação entre as frações de fósforo não-lábil e lábil, e o fósforo na solução do solo.

O revolvimento do solo sob preparo convencional promove maior contato entre o íon fosfato e a superfície do colóide inorgânico, favorecendo as reações de absorção e a redução de sua disponibilidade para as plantas. O principal motivo para isto está relacionado com a característica da argila dos solos do território brasileiro que é constituída principalmente por argilas do tipo 1.1(caulinita) e por óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio.

Nesses colóides, a formação de cargas negativas é dependente do pH e, em condições de acidez, há predominância de desenvolvimento de cargas positivas. Sendo assim, a elevada afinidade do íon fosfato na superfície desse grupo de colóides inorgânicos favorece o mecanismo de absorção.

O fósforo tem tendência a formar diversos compostos de solubilidade muito baixa com o ferro, alumínio e cálcio, entre outros elementos. Esta afinidade com estes três cátions, tão abundante em solos, é a razão pela qual o fósforo inorgânico ocorre

ligado a ferro, alumínio e cálcio. A ligação pode dar-se em solução com os íons formando precipitados ou pela absorção dos fosfatos na superfície de partículas de argila, óxidos de ferro e alumínio, ou de carbonato de cálcio em solos calcários. Na figura abaixo (fig. 4) esta ilustrado um dos mecanismos propostos para absorção de fosfatos em solos.

Os três dos mais importantes minerais de fósforo que podem ocorrer em solos são,

- Apatita: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
- Strengita: $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Variscita: $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

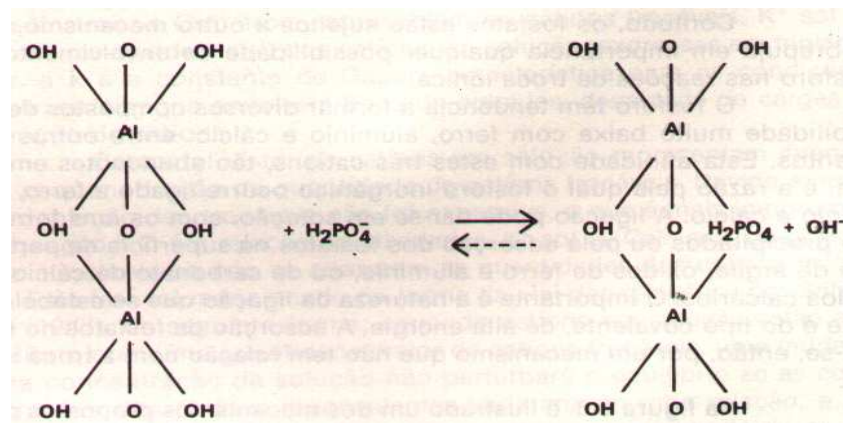


Figura 4 – Mecanismos propostos para absorção de fosfatos em solos.

As condições que favorecem os maiores índices de imobilização a formas não disponíveis, dos fosfatos adicionados aos solos são, maiores teores de argila, maior ocorrência na argila de ácidos de ferro e alumínio e menores valores de pH.¹

Do ponto de vista do equilíbrio, a fração inorgânica de fósforo no solo encontra-se dividida em duas fases:

- a) Fase líquida ou solúvel do solo: o fósforo ocorre geralmente em teores muito baixos. Em um exemplo apresentado por Raij (1991, pg. 188), com valores elevados, da ordem de $0,1\text{mg kg}^{-1}$, o fósforo solúvel existente na camada de 0 a 20 cm do solo seria de 50g ha^{-1} , insuficiente para suprir a necessidade de culturas. Em condições de maior acidez, a forma H_2PO_4 é predominante, enquanto em valores de pH acima 7,0 prevalece HPO_4^{2-} .⁷

- b) Fase sólida: o fósforo encontra-se em sua maior parte combinado com compostos de ferro (Fe), alumínio(Al), cálcio (Ca) e na matéria orgânica. O fósforo que se encontra na fase sólida é conceitualmente dividido em fósforo-lábil e fósforo-não-lábil, sendo a fração lábil mais disponível para as plantas, enquanto a fração não-lábil esta fortemente absorvida ou precipitada em composto insolúveis⁸. A dissolução do calcário aumenta também a concentração de íons OH^- , os quais podem deslocar para a solução do solo, por troca de ligantes, o fósforo adsorvido como complexo de esfera- interna nos óxidos de ferro e alumínio, aumentando assim, a quantidade de fósforo em formas disponíveis para as plantas.

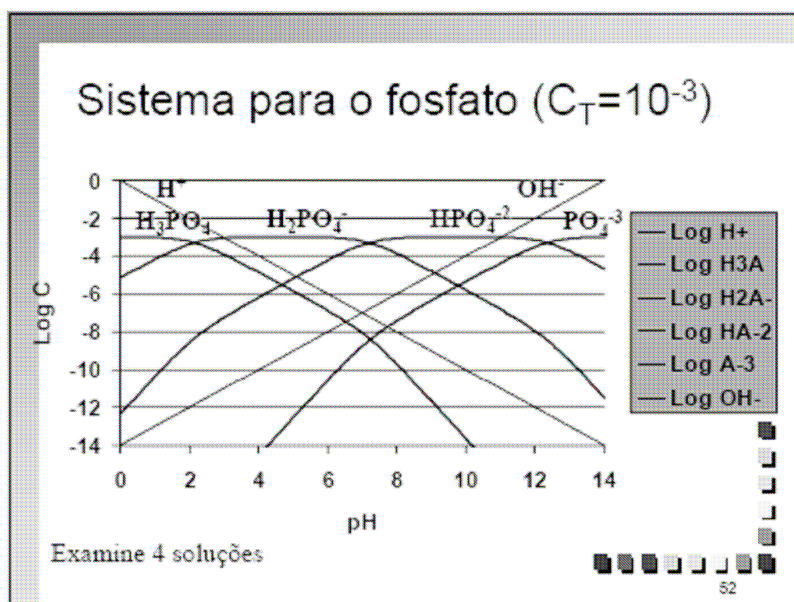


Figura 5 – Formas de fósforo disponível para planta versus pH

2.5 – Determinação de fósforo em solo

O fósforo (P) é o macronutriente que tem recebido maior atenção da pesquisa em análise de solo tanto em âmbito internacional como nacional.³

A determinação de fosfato em solos é feita através do método colorimétrico.

Usam-se comumente dois métodos para a determinação do fosfato.

- *Método do azul de molibdênio*: os íons ortofosfatos e molibdato condensam em solução ácida para dar o ácido molibdofosfórico (ácido fosfomolibdico), que com uma redução seletiva (com o ácido ascórbico, por exemplo), dá uma coloração azul devido ao azul de molibdênio, cuja composição não se conhece com certeza. A intensidade da cor é proporcional à quantidade de fosfato incorporado.

- *Método do fosfovanadomolibdato*: Este segundo método é considerado um pouco menos sensível que o método do azul de molibdênio, mas é especialmente útil para as determinações do fósforo mediante o método do balão de oxigênio de Schoniger. O complexo de fosfovanadomolibdato formado entre o fosfato, o vanadato de amônio e o molibdato de amônio tem uma cor amarela brilhante e a sua absorvância pode ser medida entre 460 e 480nm.

2.5.1 – Técnicas de extração

Disponibilidade de nutrientes é uma expressão nem sempre bem utilizada. Frequentemente ela é associada com os valores fornecidos por método de extração química, que as vezes podem extrair de solos os teores disponíveis, porém, com mais frequência extraem quantidades que na melhor das hipóteses, apresentam correlação com o que seriam os teores disponíveis. A maior parte dos extratores de fósforo usado em análise de solo no mundo, é constituída por combinações de reagentes idealizadas para dissolver ou remover as diferentes formas de fósforo inorgânico do solo.¹⁰ Classificam em três as principais reações pelas quais o fósforo é removido da fase sólida do solo por solução extratoras, conforme discutido a seguir:

a) Ação solvente de ácidos:

As soluções usadas, de ácidos fortes diluídos, tem em geral pH de 2,0 a 3,0 e a acidez assegura a dissolução de fosfatos de cálcio (Ca). Fosfatos de ferro (Fe) e alumínio (Al) também são solubilizados, porém em menor grau. A ordem de maior solubilidade em extratores ácidos é $P-Ca > P-Al > P-Fe$, pois os fosfatos de ferro e alumínio têm solubilidade menor em condições mais ácidas, ou de pH baixo.⁸

b) Substituição de ânions

Os fosfatos adsorvidos na superfície das partículas dos solo podem ser substituídos por outros ânions, lactato de acetato, por meio de troca de ligantes. Esses ânions, quando presentes em solução ácida, reduzem a readsorção do fósforo, mas cabe ressaltar que a seletividade de adsorção de fosfato é maior do que a desses ânions e, assim, o processo de troca de ligantes não é dominante na extração.⁸

c) Complexação de cátions combinados com fósforo

O íon mais usado é o fluoreto (F⁻), muito eficiente na complexação de alumínio, liberando, assim, o fósforo ligado ao metal. O fósforo presente no solo como fosfato dicálcico também é extraído pela precipitação de fluoreto de cálcio. Ânions como citrato e lactato também complexam Al, mas são bem menos eficientes que o fluoreto.⁸

2.5.1.1 – Extrator Mehlich – 3:

Em uma tentativa de fazer um extrator universal que poderia ser usado para todo o solo no mundo, o *Dr. Mehlich* desenvolveu o extrator *Mehlich – 2* que foi usado por aproximadamente dois anos. O *Mehlich–2* continha em sua composição o cloreto que provocava problemas no instrumento do laboratório. Subsequentemente, o *Dr. Mehlich* desenvolveu o extrator *Mehlich–3* mudando a composição química do extrator *Mehlich–2* para excluir o componente cloreto.¹³

2.5.1.2 – Reagentes do Extrator *Mehlich–3* e sua função na extração:

- *Ácido Acético Glacial*: Mantém a solução extraíndo a pH \approx 2, quando todos os reagentes são adicionados e misturados.¹¹

- *Nitrato de Amônia*: extraí fosfatos de cálcio e magnésio.
- *Ácido nítrico*: extraí uma parcela de fosfatos de cálcio.
- *Fluoreto de Amônia*: extraí fosfatos de ferro e alumínio.
- *EDTA*: impede a precipitação de fluoreto de cálcio. ¹¹

2.5.2 - Método Colorimétrico

A determinação de fósforo (P) nos extratos é determinada por colorimetria.

A variação de cor de um sistema, com a modificação da concentração de um certo componente, constitui a base do que os químicos denominam análise colorimétrica. A cor é provocada pela formação de um composto corado, resultante da adição de um reagente apropriado. ¹⁰

A colorimetria visa determinar a concentração de uma substância pela medida da absorção relativa de luz, tomando como frequência a absorção da substância numa concentração conhecida. Na colorimetria visual usa-se, em geral, uma fonte de luz, uma fonte natural ou artificial de luz branca. As determinações são feitas num instrumento simples, denominado colorímetro, ou comparador de cores. Neste instrumento emprega-se a luz que esta numa banda estreita de comprimento de onda, que se consegue pela passagem de luz através de filtros, isto é, de materiais coloridos na forma de placas de vidro, ou de gelatina etc, que só transmitem a luz numa região espectral limitada. O limite superior dos métodos colorimétricos é, em geral, a determinação dos constituintes que estão presentes em quantidades relativas inferiores a 1 ou 2%.

O princípio básico da maioria das medições colorimétricas consiste na comparação, em condições bem definidas entre a cor provocada pela substancia

presente em quantidade desconhecida numa amostra, com a mesma cor provocada por uma quantidade conhecida do material num padrão.

A comparação quantitativa destas duas soluções pode ser feita pelo método da série padrão, onde as leituras foram feitas num comprimento de onda de 680nm.¹⁰

2 – OBJETIVO GERAL

Avaliar e comparar as metodologias Mehlich-1 empregadas na CIDASC como o Mehlich- 3, para determinação de fósforo em solos.

2.1 – Objetivos Específicos

1 – Determinação do teor de fósforo em amostras de solos usando o método de extração Mehlich- 1.

2 – Determinação do teor de fósforo em amostras de solos usando o método de extração Mehlich- 3.

3- Comparar o método oficial (Mehlich- 1) com o extrator Mehlich- 3.

4- Escolha do melhor método para determinação do teor de fósforo em solos.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Equipamentos

- Balança analítica Mettler H31AR
- Agitador horizontal – Tecnal TE-145
- Espectrofotômetro – FEMTO-432C
- pHmetro GEHAKA PG2000
- Balança semi analítica – Mettler P121ON

3.2 – Reagentes e soluções

3.2.1 – Reagentes para solução extratora Mehlich- 1

- a) Ácido clorídrico(HCl) 37% PA - Alfatec
- b) Ácido sulfúrico(H₂SO₄) - Alfatec
- c) Molibdato de amônio 99% - Alfatec
- d) Subcarbonato de Bismuto(BiO)₂CO₃ - Vetec
- e) Ácido ascórbico 10% - Alfatec

- Solução extratora Mehlich–1 (HCl 0,05mol L⁻¹ + 0,025 mol L⁻¹)

Foram medidos 43mL de HCl concentrado com uma pipeta graduada e transferidos para um balão de 500mL e completado com água destilada, em seguida, adicionou-se com uma pipeta graduada 7mL de H₂SO₄.

Essa solução foi colocada em um recipiente com capacidade de 15L e diluído até o volume de 10L.

- Preparação da Solução de Molibdato de Amônia (Mãe)

Solução 1: Pesou-se 4g de subcarbonato de bismuto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, e colocou-se em um balão de 2000mL e adicionou-se mais ou menos 500mL de água destilada. Em seguida juntou-se rapidamente 300mL de H_2SO_4 concentrado.

Solução 2: Pesou 40g de molibdato de amônia e dissolveu-se em béquer de 500mL com água destilada.

Solução concentrada de molibdato: Juntou-se a solução 2 e a solução 1 antes desta estar completamente fria. Esperou-se esfriar a temperatura ambiente e completou-se o volume para 2000mL.

Solução Molíbdica (diluída): pegou-se 300mL da solução concentrada de molibdato e completou-se para 1000mL com água destilada.

3.2.2 - Reagentes para solução extratora Mehlich- 3

- a) Ácido acético glacial 99,7% - Alfatec
- b) Nitrato de amônio (NH_4NO_3) - Merck
- c) Ácido nítrico (HNO_3) - Vetec
- d) Fluoreto de amônia (NH_4F) - Merck
- e) Ácido etilenodiaminatetracido (EDTA) 99-101% - Vetec

- Solução extratora Mehlich-3 (CH_3COOH 0,2 mol L^{-1} + NH_4NO_3 0,25 mol L^{-1} + NH_4F 0,015 mol L^{-1} + HNO_3 0,013 mol L^{-1} + EDTA 0,001 mol L^{-1}) (Mãe)

- *Solução Mehlich-3 conservada em estoque* (NH_4F 0,375 mol L^{-1} + EDTA 0,025 mol L^{-1}): usando-se um béquer de 100mL, adicionou-se aproximadamente 60mL de água destilada e 1,389g de fluoreto de amônio e misturou-se para dissolver. Em seguida,

adicionou-se 0,7306g de EDTA e misturou-se para dissolver. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 100mL e completou-se com água destilada.

- *Solução extratora diluída*: Usou-se um béquer de 500mL e adicionou-se aproximadamente 400mL de água destilada, pesou-se 10g de nitrato de amônio e misturou-se para dissolver. Em seguida com pipeta volumétrica foi retirado uma alíquota 20mL da solução Mãe (NH_4F 0,375 mol L⁻¹ + EDTA 0,025 mol L⁻¹) e misturou-se para homogeneizar. Após homogeneizar a solução colocou-se 5,8mL de ácido acético glacial e 0,420mL de ácido nítrico concentrado.

Esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 500mL completado com água destilada onde agitou-se a solução para homogeneizar. Após homogeneizar a solução verificou-se o pH de 2,5 (\pm 0,1).

3.3 – Procedimento Experimental

3.3.1 – Seleção e preparo das amostras:

No laboratório de análise de rotina de solo, cada amostra recebida é identificada com um número, registrada em livro um de controle e etiquetada, logo após são enviadas para a sala de preparo de solos.⁴ Na sala de preparos de solos as amostras passam por duas etapas. A primeira etapa é a secagem do solo para análise de disponibilidade de nutrientes deve ser feita à baixa temperatura (ao ar na sombra ou em uma estufa de circulação forçada a 40-45°C). Temperaturas altas podem alterar os valores de fósforo e potássio extraídos em alguns solos. A segunda etapa é a separação por diâmetro de partículas ou peneiramento onde no solo já seco, os agregados com diâmetros maiores são quebrados num moinho e depois passados numa peneira com 2mm de abertura de malha.

Em seguida as amostras já preparadas, são colocadas em um rack de erlenmeyers contendo 10 amostras e então levados para o laboratório de solos para posterior análise.

Neste trabalho foram selecionadas nove amostras de solos dos quais são analisados na rotina do laboratório da CIDASC.

3.3.2 – Análise de Fósforo em Solos

a) Extração de Fósforo utilizando o Método Mehlich-1

Pesou-se 10g de solo e colocou-se em erlenmeyer de 125mL. Em seguida adicionou-se 100mL da solução extratora ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + 0,025 \text{ mol L}^{-1}$), e a solução foi colocada em um agitador horizontal por 5 minutos. Após a agitação deixou-se em decantação de 14 à 17 horas.

b) Extração de Fósforo utilizando o Método Mehlich-3

Pesou-se 10g de solo e colocou-se em erlenmeyer de 125mL. Em seguida adicionou-se 100mL da solução extratora ($\text{CH}_3\text{COOH } 0,2 \text{ mol L}^{-1} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ } 0,25 \text{ mol L}^{-1} + \text{NH}_4\text{F } 0,015 \text{ mol L}^{-1} + \text{HNO}_3 \text{ } 0,013 \text{ mol L}^{-1} + \text{EDTA } 0,001 \text{ mol L}^{-1}$), e a solução foi colocada em um agitador horizontal por 5 minutos. Após a agitação deixou-se em decantação de 14 à 17 horas.

c) Análise do Fósforo para os métodos Mehlich-1 e Mehlich-3

Retirou-se uma alíquota de 5mL do sobrenadante e colocou-se em um erlenmeyer. Adicionou-se 10mL de solução molíbdica, 3 gotas de ácido ascórbico 10% e agitou-se a solução. Depois de 30 minutos fez-se as leituras no espectrofotômetro.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Comparação dos Métodos de Extração *Mehlich-1* e *Mehlich-1*

Inicialmente a metodologia utilizada para a determinação de fósforo em solos foi o método *Mehlich-1*. O método *Mehlich-3* foi analisado posteriormente.

Foram feitas análises de nove tipos de solos. Ver tabela 3.

Tabela 3 – Teores máximos de fósforo extraídos das amostras pelos métodos *Mehlich-1* e *Mehlich-3*.

Amostras	Teores de Fósforo (Abs)		Teores de P (mg dm ⁻¹)	Teores de P (mg dm ⁻¹) Mehlich-3	pH
	Mehlich-1	Mehlich-3	Mehlich-1	Mehlich-3	
1	0,046	0,048	0,268	0,293	5,6
2	0,057	0,095	0,344	0,621	4,6
3	0,175	0,196	1,157	1,328	4,5
4	0,023	0,020	0,109	0,097	5,4
5	0,061	0,044	0,371	0,265	5,7
6	0,043	0,044	0,247	0,265	4,7
7	0,032	0,031	0,171	0,174	5,8
8	0,152	0,192	0,999	1,30	4,6
9	0,085	0,065	0,537	0,411	6,2

Pode-se observar através da Tabela 3 uma acentuada variação da quantidade de fósforo extraído pelos métodos *Mehlich-1* e *Mehlich-3*. Os teores extraídos pelo *Mehlich-3* são geralmente superiores ou similares aos obtidos pelo *Mehlich-1*.

As equações das retas e os coeficientes de correlações obtidos para as curvas de calibração (Fig. 6 e 7) nas análises de fósforo em amostras de solos foram: $Y = 0,00614 + 0,143 X$ com $r = 0,99991$ para o Método *Mehlich-1* e $Y = 0,0717 + 0,14499x$ com $r = 0,99991$ para o *Mehlich-3*.

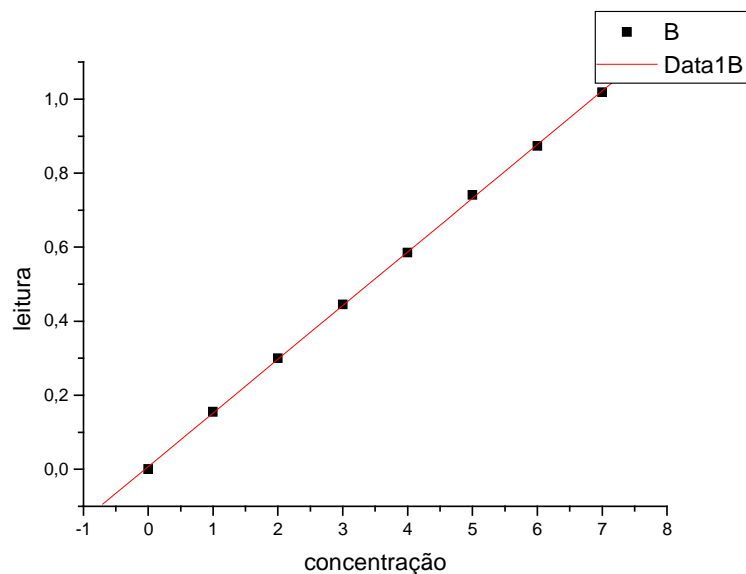


Figura 6 – Curva padrão *Mehlich-1* para análises de fósforo em amostras de solos.

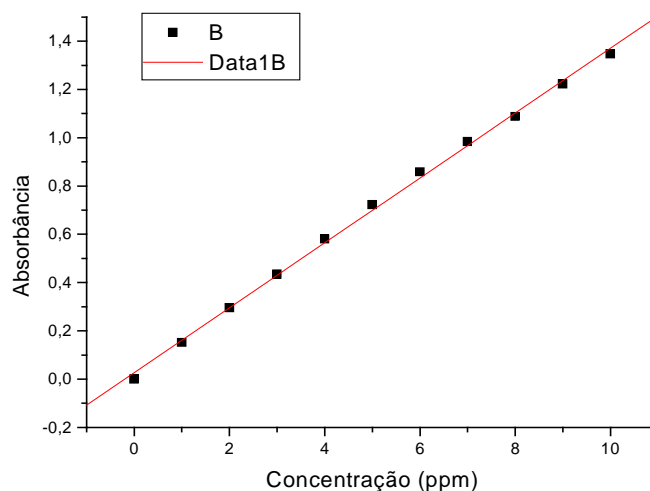


Figura 7 – Curva padrão *Mehlich-3* para análises de fósforo em amostras de solos.

Foi aplicado Teste-t (múltiplas amostras) entre os dois métodos para verificar se existe uma diferença significativa entre os mesmos. Foi obtido o valor de $t = 0,57$ sendo menor que o valor tabelado, 2,306, portanto pode-se dizer que não há diferença significativa entre os dois métodos para um nível de confiança de 95%.¹²

A vantagem de usar o método extrator *Mehlich-3*, é que tem reagentes específicos para extrair o fósforo (P) ligado ao ferro (Fe) e alumínio (Al), enquanto que no extrator *Mehlich-1* temos reagentes específicos para extração do fósforo ligado principalmente ao cálcio (Ca).

Comparando-se os dois métodos, o método usado (Mehlich-1) poderia ser substituído sem maiores problemas, porém o método *Mehlich-3* exige uma maior quantidade de reagentes se comparado aos reagentes utilizados na extração para o *Mehlich-1*, trazendo então um custo maior para análise.

A existência de duas metodologias para extração de fósforo disponível sempre faz surgir a dúvida sobre qual é a melhor metodologia para caracterizar a condição do solo em fornecer fósforo para as culturas.⁵

Para sanar as dúvidas deve-se entender, em primeiro lugar, que a análise de fósforo disponível visa principalmente classificar a possibilidade de resposta à adubação fosfatada do que fornecer um valor numérico exato da quantidade de fósforo existente no solo. O principal objetivo da análise é ter um valor aproximado de fósforo disponível no solo, para avaliação dos níveis com vistas à uma posterior adubação fosfatada.

Se os teores de fósforo são classificados como baixos pode-se esperar maior resposta à adubação do que se os teores forem classificados como médios ou altos. Sob este ponto de vista, dificilmente ocorrem diferenças entre as duas metodologias, ou seja, se um mesmo solo for analisado com *Mehlich-1* e *Mehlich-3* a classificação dos teores deverá ser a mesma, apesar da diferença numérica entre os valores extraídos.

Até o presente momento, os argumentos a favor do método *Mehlich-1* têm tido a melhor aceitação.

Apesar de toda a discussão sobre as metodologias, o que o profissional deve fazer é trabalhar com os métodos analíticos e recomendações fornecidos pelos órgãos de pesquisa da região em que está atuando.

5 – CONCLUSÃO

Os teores de fósforo extraídos nas amostras de nove tipos de solos pelos Métodos Mehlich-3 e Mehlich-1 não apresentaram diferença significativa a um nível de confiança de 95% na aplicação do Teste-t. Portanto, não há a necessidade do laboratório da CIDASC substituir o método Mehlich-1 já utilizado na rotina. O método Mehlich-1 apresenta ainda a vantagem de ser um método mais econômico.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - GALETI, P. A.; Guia do Técnico Agropecuário: solos. Instituto Campeiro de Ensino Agrícola. Campinas – SP.
- 2 - RAIJ, B. V.; Avaliação da fertilidade do solo. 3º edição. Editora Potafo, Piracicaba – SP 1987.
- 3 - MEURER, J. E.; Fundamentos da Química do solo. 2º edição. Editora Gênese, Porto Alegre, 2004.
- 4 - LUCHESE, E. B.; FAVERO, L.O.B.; LENZI, E. Fundamentos da Química do solo. Editora Freitas Bastos, Rio de Janeiro, 1998.
- 5 - JR TOMÉ, J.B.; Manual para Interpretação de Análise de Solo. Livraria e Editora Agropecuária, 1997.
- 6 - <http://www.dct.fct.unl.pt/GGeo/GG1397-1435.html>. Visitado em 12/04
- 7 - LOPES, A.; Manual Internacional de Fertilizante do solo, 2º edição revisada e ampliada. Instituto da Potassa & Fosfato.
- 8 - YAMADA, T. Fósforo na Agricultura Brasileira. Editora Potafo. Piracicaba – SP, 2004.
- 9 - MALAVOLTA, E.; Manual de Química Agrícola. Editora Agronômica Ceres Ltda. São Paulo, 1996.
- 10 - VOGEL, A.I.; Análise química Quantitativa. 6º edição. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2002.
- 11 - <http://hubcap.clemson.edu/~blpprt/bobweb/BOBWEB34.HTM>. Visitado em 22/02
- 12 - LEITE, F. Validação em Análise Química. 4º edição. Editora Átomo. Campinas, SP 2002.
- 13 - hubcap.clemson.edu/~blpprt/bobweb/BOBWEB34.HTM

